

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 10/44

H01M 10/38 H01M 10/40

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01122065.1

[43] 公开日 2001 年 11 月 21 日

[11] 公开号 CN 1323076A

[22] 申请日 2001.5.16 [21] 申请号 01122065.1

[30] 优先权

[32] 2000.5.16 [33] JP [31] 144042/2000

[71] 申请人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 渋谷真志生 原富太郎 铃木佑辅  
北昭亮

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

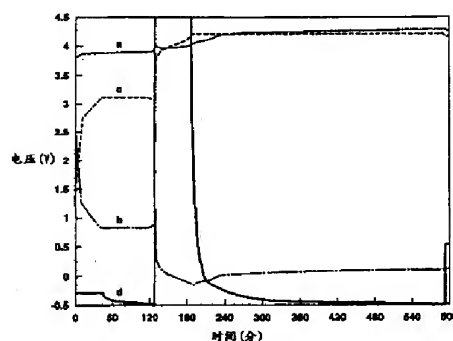
代理人 王茂华

权利要求书 4 页 说明书 49 页 附图页数 4 页

[54] 发明名称 用于给非水电解质二次电池充电的充电  
方法

[57] 摘要

由两个或更多阶段构成的充电步骤执行最初充电操作以改善最初充放电效率,减少无用物质充电,改善高容量和高循环特性。为了实现改进,在电解液中包括在高于主溶剂的还原和分解电位的电位下分解的非水溶剂。这是为了使这种非水溶剂尽可能的取得特别效果。作为具体方式,采用其中加入了碳酸亚乙烯酯的溶液,在电池完全充电之前、在约 3.2V 下执行恒流恒压充电 1 至 2 小时。由此,在抑制了形成覆盖层电流量的同时,在阳极表面上可形成好的覆盖层。



## 权 利 要 求 书

1. 用于给非水电解质二次电池最初充电的充电方法，上述二次电池包括阳极和阴极以及电解液，上述电解液包括多种非水溶剂，非水溶剂包括主要溶剂和一种或多种比主溶剂具有更高还原电位的非水溶剂；所述充电方法包括：

包括第一充电步骤的两个或多个阶段的充电步骤，在第一充电步骤中，阳极电位保持在使具有高于主溶剂还原电位的非水溶剂的任何一种被还原分解而主溶剂既不还原也不分解的电位以获得第一充电过程。

2. 根据权利要求 1 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于包括第二充电步骤，在此步骤中执行充电操作以使阳极的电位低于在所述第一充电步骤中的电位。

3. 根据权利要求 2 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于假定高于所述主溶剂还原电位的非水溶剂的还原电位是 A，在主溶剂中具有最高电位的非水溶剂的还原电位是 B，阳极的电位是 E，执行所述第一充电步骤以满足关系： $B < E < A$ ，执行第二充电步骤以满足关系  $E < B$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于：所述第二充电步骤是用于完全地给非水电解质二次电池充电的充电步骤。

5. 根据权利要求 1 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于：通过在恒流下或恒流和恒压下给非水电解质二次电池充电，进行所述第一充电步骤。

6. 根据权利要求 1 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于：在所述第一充电步骤中的充电电流值是  $10\%C$  或更低。

7. 根据权利要求 1 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于：在所述第一充电步骤中还原并分解的非水溶剂是碳酸亚乙烯酯和/或其衍生物。

8. 根据权利要求 7 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于在非水溶剂中含有的碳酸亚乙烯酯和/或其衍生物的量是所有非水溶剂的  $0.05\text{wt}\%$  至  $5\text{wt}\%$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，

其特征在于：含有碳酸亚乙酯和/或碳酸亚丙酯作为主溶剂。

10. 根据权利要求 1 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于：所述阳极中含有碳材料作为阳极活性物质。

11. 根据权利要求 1 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，  
5 其特征在于：阳极具有由铜构成的集流体，在执行第一充电步骤之前执行最初充电步骤以防止铜的洗脱。

12. 根据权利要求 11 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于：进行所述最初充电步骤直到电池电压达到 0.5V 至 1.0V。

13. 根据权利要求 1 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，  
10 其特征在于：所述电解液是电解质溶液。

14. 根据权利要求 1 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于：所述电解液是凝胶电解质或固体电解质。

15. 用于给非水电解质二次电池最初充电的充电方法，上述二次电池包括阳极和阴极以及电解液，上述电解液包括多种非水溶剂，非水溶剂包括主要溶剂  
15 和一种或多种比主溶剂具有更高还原电位的非水溶剂；所述充电方法包括：

包括第一充电步骤的两个或多阶段充电步骤，在第一充电步骤中，设定恒流充电的终止电压值或恒流和恒压充电的恒压值以使由锂金属作参比的阳极电位在 0.7V 至 3V 范围内，以获得第一充电过程。

16. 根据权利要求 15 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，  
20 其特征在于包括第二充电步骤，在此步骤中执行充电操作以使阳极的电位低于在所述第一充电步骤中的电位。

17. 根据权利要求 16 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于假定高于所述主溶剂还原电位的非水溶剂的还原电位是 A，在主溶剂中具有最高还原电位的非水溶剂的还原电位是 B，阳极的电位是 E，执行所述第  
25 一充电步骤以满足关系： $B < E < A$ ，执行第二充电步骤以满足关系  $E < B$ 。

18. 根据权利要求 16 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于：所述第二充电步骤是用于完全地给非水电解质二次电池充电的充电步骤。

19. 根据权利要求 15 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，  
30 其特征在于：通过在恒流下或恒流和恒压下给非水电解质二次电池充电，进行所

述第一充电步骤。

20. 根据权利要求 15 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于：在所述第一充电步骤中的充电电流值是 10%C 或更低。

21. 根据权利要求 15 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，  
5 其特征在于：还原电位高于主溶剂的非水溶剂包括碳酸亚乙烯酯和/或其衍生物，碳酸亚乙烯酯和/或其衍生物在所述第一充电步骤中还原并分解。

22. 根据权利要求 21 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于在非水溶剂中含有的碳酸亚乙烯酯和/或其衍生物的量是所有非水溶剂的 0.05wt% 至 5wt%。

10 23. 根据权利要求 15 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于：含有碳酸亚乙酯和/或碳酸亚丙酯作为所述主溶剂。

24. 根据权利要求 21 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于：所述非水电解质二次电池包括含有碳材料作为阳极活性物质的阳极、含有作为阴极活性物质  $\text{LiCoCO}_2$  和/或锂钴复合氧化物的阴极，上述锂钴复  
15 合氧化物是由其他元素代替一部分 Co 获得的，所述第一充电步骤表示恒流充电或恒流恒压充电，在恒流充电或恒流恒压充电中，终止电压值或恒压值范围从 3.1V 到 3.7V，之后，执行恒流充电或恒流恒压充电作为第二充电步骤，在第二充电步骤中的恒流充电或恒流恒压充电中终止电压值或恒压值超过了在第一充电步骤中终止电压值或恒压值并且不高于 4.4V。

20 25. 根据权利要求 21 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于：所述非水电解质二次电池包括含有碳材料作为阳极活性物质的阳极、含有作为阴极活性物质  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$  或至少一种锂复合氧化物的阴极，上述锂复合氧化物是在通过由其它元素代替一部分 Mn 或 Ni 而获得的锂复合氧化物中选择的，所述第一充电步骤表示恒流充电或恒流恒压充电，在恒流充电或  
25 恒流恒压充电中，终止电压值或恒压值范围从 2.8V 到 3.6V，之后，执行恒流充电或恒流恒压充电作为第二充电步骤，在第二充电步骤的恒流充电或恒流恒压充电中终止电压值或恒压值超过了在第一充电步骤中终止电压值或恒压值并且不高于 4.4V。

26. 根据权利要求 21 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，  
30 其特征在于：所述非水电解质二次电池包括含有碳材料作为阳极活性物质的阳

极、含有作为阴极活性物质  $\text{LiFePO}_4$  和/或橄榄石复合氧化物的阴极，上述橄榄石复合氧化物是在通过由其它元素代替一部分 Fe 而获得的，所述第一充电步骤表示恒流恒压充电，在恒流恒压充电中，终止电压值或恒压值范围从 2.5V 到 2.9V，之后，执行恒流充电或恒流恒压充电作为第二充电步骤，在第二充电步骤的恒流充电或恒流恒压充电中终止电压值或恒压值超过了在第一充电步骤中终止电压值或恒压值并且不高于 4.4V。

27. 根据权利要求 15 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于所述阳极具有由铜构成的集流体，在执行第一充电步骤之前执行最初充电步骤以防止铜的洗脱。

10 28. 根据权利要求 27 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于：进行所述最初充电步骤直到电池电压达到 0.5V 至 1.0V。

29. 根据权利要求 15 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于：所述电解液是电解质溶液。

15 30. 根据权利要求 15 所述的用于给非水电解质二次电池充电的充电方法，其特征在于：所述电解液是凝胶电解质或固体电解质。

## 说明书

## 用于给非水电解质二次电池充电的充电方法

5 本发明涉及为非水电解质二次电池（例如，所谓锂离子二次电池）充电的充电方法，尤其涉及全新的充电方法，通过此方法可以充分获得非水电解质二次电池的高性能。

近来，电池作为可移动电子设备的电源占有重要位置。为了实现小型化的并且重量轻的设备，必须让电池减轻重量，因此，这种电池需要在设备中充分利用  
10 所用空间。

其能量密度和输出密度高的锂电池更适合达到这些需要。

具有上述高性能的锂二次电池进一步需要具有更高的性能以满足发展具有高性能的设备的需要。

那时，就出现了电解液在电池的阳极表面不适当分解的问题。

15 由于锂二次电池的阳极暴露在强还原气氛中，锂电池的阳极在其充电状态下自然相当易于与电解液反应。由此，通过在阳极的表面生成钝化覆盖层而使锂二次电池中采用的电解液形成亚稳态。

然而，这种覆盖层不良地导致了电池容量的降低。在电池装配后最初充电时，利用一定数量的载荷子以形成覆盖层。因此，例如，如果在具有由锂金属构成的  
20 相对电极的测试电池中检测碳材料的锂掺杂/去掺杂能力，最初放电（锂去掺杂）能力小于最初充电（锂掺杂）能力并且其比率（最初充电和放电效率=最初放电容量/最初充电容量）在此材料可以用作阳极材料的情况下是 80%至 95%，并且此比率小于碳不能用作阳极材料的情况。

在此情况下，充电容量依据用以充电电池的活性物质的量确定。最初放电容  
25 量相当于其在使用时的电池容量。因此，其最初充电和放电效率低的电池不利地相当于其充电量大并且可用容量低的不经济电池。

最初充电和放电效率依赖于轻微形成在阴极上的覆盖层，阴极晶体结构的变化以及阳极覆盖层形成反应，然而，最初充电和放电效率可能更重要地取决于阳极。在阳极表面的钝化覆盖层是必不可少的。因此，当这种覆盖层用最小的电量  
30 产生时，可以减少无用的消耗。因此，可以通过给具有相同电池材料的电池充电

制造出具有高容量和高能量密度的电池。

考虑到上述常规问题提出本发明，本发明的目的在于提供一种新的充电方法，在此充电方法中，可以抑制形成覆盖层所需电量，可以增加最初充电和放电效率，可以充分获得非水电解液二次电池的高性能（例如，高容量）。

- 5 本发明的发明者急于研究此目的并且发现通过在阳极表面产生小量的稳定覆盖层可以形成具有高性能的电池。由于产生覆盖层所需要的电量减少，因此，充电和放电效率可以提高，放电容量可以增加。进一步说，在对于其它电池性能没有产生影响的情况下也可以改善循环寿命特性。

在上述知识的基础上完成了本发明。

- 10 根据本发明的一个方面，提供了一种对非水电解质二次电池初始充电的充电方法，上述二次电池包括阳极和阴极以及电解液，上述电解液包括多种非水溶剂，非水溶剂包括主要溶剂和一种或多种比主溶剂具有更高还原电位的非水溶剂；充电方法包括：两个或多个阶段的充电步骤，上述步骤包括：第一充电步骤，在此步骤中阳极电位保持在一电位使还原电位高于主溶剂的任何一种非水溶剂还原分  
15 解而主溶剂既不还原也不分解以获得第一充电步骤。

- 进一步说，根据本发明的另一方面，提供了一种最初充电非水电解质二次电池的充电方法，上述二次电池包括阳极和阴极以及电解液，上述电解液包括多种非水溶剂，非水溶剂包括主溶剂和具有高于主溶剂的还原电位的一种或多种非水性溶剂；充电方法包括：包括第一充电步骤的两个或多个阶段的充电步骤，在第一  
20 充电步骤中，通过利用锂金属的电位作为参考，设置恒流充电的终止电压值或恒流和恒压充电的恒压值以使阳极的电位在 0.7V 至 3.0V 的范围内以获得第一充电过程。

- 在根据本发明的充电方法中，通过具有两个或多个阶段的充电步骤执行第一充电步骤以使最初充放电效率增加，降低无用材料的制备，提高容量和改善循环  
25 特性而没有电池各种特性的损害。

为了实现上述操作，必须包括在高于电解液中主溶剂的还原和分解电位的电位下分解的非水溶剂并且这种充电方法适于使这种非水溶剂的特别效果达到最大。

- 作为充电方法的一种特殊方式，采用在其中加入了碳酸亚乙烯酯的电解液以  
30 在大约 3.2V 下最初地执行恒流和恒压充电 1 至 2 小时。由此，在阳极的表面上

能够形成所希望的覆盖层。

本发明的目的和其它目的以及优点将通过与附图一起的下面的描述变得更清楚，其中：

图 1 是由于碳酸亚乙烯酯的存在或缺乏在极化曲线间所显示不同的特性图。

5 图 2 是当通过将参考电极附加到电池上进行两阶段充电而测量阴极和阳极的电位时显示充电曲线的特性图。

图 3 显示了柱形非水电解质电池的一个结构实施例的示意性横截面图

图 4 显示了一种采用凝胶电解质的薄型非水电解质电池的示意性平面图

图 5 是图 4 所示电池的示意性截面图

10 现在，将参考附图详细描述本发明所提供的充电方法。

根据本发明的充电方法是以一基本概念为基础的，此基本概念是通过具有两个或更多阶段的充电步骤执行初始充电过程。具体地，进行第一充电步骤，在此第一充电步骤中稳定并且薄的覆盖层形成在阳极的表面，然后，进行第二充电步骤，在此第二充电步骤中执行充电过程以使阳极电位低于在第一充电步骤中的电

15 位，例如，执行充电过程直到电池完全充电。

在此，第一充电步骤是重要的并且确定第一充电步骤的条件以形成好的覆盖层。

在本发明中，一种或多种还原电位高于主溶剂的非水溶剂添加到主溶剂中，执行第一充电步骤以使所添加的非水溶剂还原并分解，并且阳极的电位保持在主

20 溶剂既不还原也不分解的电位下。

进一步说，在本发明中，主溶剂表示其比率占溶剂总量的 10wt%或更多的溶剂，下述的碳酸亚乙酯（EC）或碳酸亚丙酯（PC）等对应于此。

在采用碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯等用于主溶剂的电池系统中以锂金属作为参比（对  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）在第一充电步骤中阳极的电位等于 0.7V 至 3.0V。在阳极的上

25 述电位下，主溶剂既不还原也不分解。因此，换句话说，第一充电步骤相当于这样的充电步骤。在此充电步骤中，设定恒流充电的终止电压值或恒流和恒压充电的恒压值以使阳极的电位位于上述范围内。

作为形成覆盖层的一种方式，可以将碳酸亚乙烯酯（VC）作为具有高于主溶剂的还原电位的非水溶剂添加到电解液中。

30 碳酸亚乙烯酯在 0.9V 至 1.1V（对  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）的电位附近还原以产生覆盖层。



此覆盖层可以通过在最初充电期间依据上述适当步骤执行充电过程而形成。

应当理解的是碳酸亚乙烯酯不一定必须需要在阳极表面形成覆盖层，也可以采用其它的非水溶剂作为具有比主溶剂高的还原电位的非水溶剂。

重要的是，在主溶剂分解时得到的覆盖层形成之前，这种薄覆盖层阻止了在阳极表面产生的覆盖层的形成。为了此目的，当采用例如碳酸亚乙烯酯等添加剂时，必定在最大程度上获得其特殊效果。

象碳酸亚乙烯酯这样的材料仅靠对具有这种材料的电解液充电不能实现其效果。

碳酸亚乙烯酯 (VC) 的反应基于一电位易于发生，然而，其反应速度慢，因此在此在 VC 形成好的覆盖层之前，覆盖层通过例如 PC 等其它溶剂产生。

为了解决上述问题，首先执行充电操作以仅将如碳酸亚乙烯酯等的覆盖层形成材料还原分解。在碳酸亚乙烯酯的覆盖层形成之后，执行充电操作以加入 Li。

图 1 显示了当碳酸亚乙烯酯添加到包含有碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯成分的电解质溶液中并且采用石墨 (MCMB: 中间相碳微粒) 阳极作为工作电极时的极化曲线。

这里显示了用于调节电位的方法，此方法与被称作循环伏安图 (voltammogram) 的测量方法相似，横座标轴表示相对于 Li 的工作电极 (MCMB) 的电压，纵坐标轴表示那时的电流密度 (电流/电极面积)。

在这种情况下，测量时所采用的电解质溶液包括具有比率 EC: PC 等于 1: 1 的碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯以及 0.9mol/kg 的  $\text{LiPF}_6$ 。进一步说，参考电极由 Li 构成。扫描率是 30 $\mu\text{V}$ /秒。

首先，采用大约 3V 至 3.5V (对  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 的电位。然后，当电位以 30 $\mu\text{V}$ /秒的速率逐渐降低时，在电解液中含有碳酸亚乙烯酯的情况下，还原峰值 (下降电流流动的点) 出现在 1V 附近 (对  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )。这是碳酸亚乙烯酯的还原电流。

在此之后，大量的电流在 0.8V 至 0.4V (对  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 附近流动。这表示碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯的还原电流。

当在电解液中不包含碳酸亚乙烯酯时，碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯的还原电流表示大电流。当在电解液中包含碳酸亚乙烯酯时，碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯的还原电流表示小电流。由此表明，碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯的反应可以通过将碳酸亚乙烯酯添加到电解液中而被抑制。

本发明的目的在于阳极的电位保持在位于两个反应之间的电位上以在阳极的表面形成薄而稳定的覆盖层。

在此，假定碳酸亚乙烯酯在 1V 的电位（对  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）下还原并且碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯在 0.7V 的电位（对  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）下还原，当阳极的电位保持在例如 0.5V（对  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）时，可以考虑到不需要两阶段的充电过程，这是由于易于还原的碳酸亚乙烯酯首先反应。

然而，此概念涉及反应动力学和热力学平衡的问题。实际上，进行两阶段的充电步骤以使上述碳酸亚乙烯酯的覆盖层可以形成在阳极的表面。

图 2 显示了通过对进行两阶段充电的电池附加参比电极来测量阴极和阳极的电位时的充电曲线。

在图 2 中，线 a 表示阴极的电位，线 b 表示阳极的电位，线 c 表示电池电压（=阴极电位-阳极电位），线 d 表示那时的电流值。

首先，在 4%C 的 20mA 充电电流值下开始第一充电步骤。此时，阴极的电位立即达到 3.9V（ $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）并且基本上恒定。阳极的电位立即达到 2V（ $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）并且逐渐降低。阴极电位和阳极电位之差称为电池电压。电池电压立即达到大约 2V 并且逐渐提高。

当电池电压达到设定电池电压 3.1V 约 45 分钟时，恒流充电完成。转到恒压充电。在此范围内，由于阴极的电位基本上恒压，阳极的电位也是恒定的并且保持在 0.8V（ $\text{Li}/\text{Li}^+$ ）作为碳酸亚乙烯酯的还原电位以产生碳酸亚乙烯酯的还原和分解反应。此时，基本上不产生碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯的分解。

在两个小时之后，完成第一充电操作。然后，1C-4.2V 的恒流和恒压充电开始以完全充电电池。此时，碳酸亚乙烯酯的还原覆盖层已经形成在阳极的表面。因此，即使当碳酸亚乙烯酯的覆盖层通过碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯作为主溶剂被分解的区域，也减少了无用覆盖层的形成。

然而，覆盖层的形成不能明显地从图 2 中认识到。为了测试覆盖层的形成，必须进行实际电池的表面分析。

当本发明的发明者实际地进行电池的表面分析时，他们发现当碳酸亚乙烯酯添加到主溶剂中时，形成在阳极表面的钝化覆盖层薄并且包括大量由 C 和 O 组成的有机材料，并且，另一方面，当碳酸亚乙烯酯没有添加到主溶剂中时，形成由包括 Li（可能为  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  或相似物）的无机材料组成的厚覆盖层。

上述表面分析可以得出下述评价。因为将碳酸亚乙烯酯还原以用薄的有机覆盖层覆盖在阳极表面，抑制了碳酸亚丙酯或类似物的分解，使得由于碳酸亚丙酯的还原和分解所产生的碳酸锂减少。这种现象可以有助于减少容量的浪费，有助于高的放电容量和高充放电效率。

5 上述第一充电步骤可以通过恒流充电、恒压充电以及恒流恒压充电的任意一种来进行。恒流充电或恒流恒压充电是更可取的而且恒流恒压充电是最好的。例如有一种方法能够达到效果，在此方法中只是通过用一相对较小的电流值恒流充电进行第一充电步骤，当电位达到碳酸亚乙烯酯的还原电位时，这一充电步骤结束，然而从时间效率的观点来说这种方法并不是理想的。

10 在任一种情况下，在第一充电步骤中使用 0.1C 或更低的充电电流值是所希望的。当充电电流值提高到突然推进反应，就不能形成所希望的覆盖层。

在第一充电步骤之后，可以通过恒流充电，恒压充电以及恒流和恒压充电的任意一种进行第二充电步骤。进一步说，第二充电步骤一般是通过将电池完全充电来进行，然而电池可以不必完全充电。更进一步说，第一次充电后的充电步骤  
15 可以被分成两部分或更多而且这些充电步骤可以被执行两次或更多次。

再者，当碳酸亚乙烯酯添加到电解液中时，依据阳极活性物质或阴极活性物质的种类来设置第一充电步骤和第二充电步骤达到优化是所希望的。

例如，在非水电解质二次电池包含了由碳物质作为阳极活性物质的阳极和通过用其它元素来取代部分  $\text{LiCoO}_2$  和/或 Co 而获得的锂钴化合氧化物作为阴极活性物质的阴极的情况下，第一充电步骤是依据具有 3.1V 到 3.7V 的终止电压值  
20 或恒压值的恒流充电或恒流恒压充电来进行的。然后，进行恒流充电或恒流恒压充电作为第二充电步骤，在第二充电步骤中的恒流充电或恒流恒压充电具有超过在第一充电步骤中的终止电压值或恒压值并且不高于 4.4V 的终止电压值或恒压值。

25 当非水电解质二次电池包含由碳物质作为阳极活性物质的阳极和由通过用其它元素取代部分锰或镍所获得的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ， $\text{LiNiO}_2$  或锂化合物的氧化物中的至少一种物质作为阴极活性物质的阴极时，第一充电步骤是依据具有在 2.8V 到 3.6V 之间的终止电压值或恒压值的恒流充电或恒流恒压充电来进行的，然后，进行恒流充电或恒流恒压充电作为第二充电步骤，在第二充电步骤中的恒流充电或恒流  
30 恒压充电的终止电压值或恒压值超过第一充电步骤并且不高于 4.4V。

在非水电解质二次电池包含了由碳物质作为阳极活性物质的阳极和通过用其它元素来取代部分铁来获得的  $\text{LiFePO}_4$  和/或橄榄石化合物氧化物作为阴极活性物质的阴极的情况下，第一充电步骤是依据具有在 2.5V 到 2.9V 之间的终止电压值或恒压值的恒流恒压充电来进行的，然后，在恒流充电或恒流恒压充电的条件下进行第二充电步骤，在第二充电步骤中的恒流充电或恒流恒压充电的终止电压值或恒压值超过第一充电步骤并且不高于 4.4V。

应当理解的是加入到电解质中作为非水溶剂的化合物并不限于以上所描述的碳酸亚乙烯酯，可以是任何的化合物，例如是还原和分解电位比主溶剂高的并可以形成稳定覆盖层的衍生物。进一步说，可以同时使用多种化合物。在这种情况下，在第一充电步骤过程中为形成覆盖层所控制的阳极电位可以被设定为任一种化合物的还原电位。然而，既然碳酸亚乙烯酯的添加对于形成好的覆盖层是有效的，那么当还原和分解电位比主溶剂的高的多种化合物添加到电解质中时，将阳极电位控制在上面所提及的碳酸亚乙烯酯的还原和分解电位会更有效。

此外，尤其当阳极集流体是由铜制成时，为防止铜洗脱，可以在第一充电步骤前进行最初充电步骤。

当给电池充电时，为了防止电池装配后铜的洗脱，立即将铜能氧化并溶解的阳极电位改变到还原的一边是必要的。因为电池刚刚充完电后阴极的电位大概是 3.9V（相对  $\text{Li/Li}^+$ ），而产生铜溶解的电位大概是 3.4V（对  $\text{Li/Li}^+$ ），当电位差大概在 0.5V 到 1.0V 之间时，换句话说，将电池充电直到电池电压达到约 0.5V 到 1.0V 之间时，铜的洗提能够避免。这种最初的充电步骤可以在恒流和恒压充电下进行。然而，由于通过这一区域的电流量并不是很大，最初充电步骤可以按照恒压充电进行。

现在，采用本发明的非水电解质二次电池将描述如下。

如图 3 所示，非水电解质二次电池 1 包含有由一条状阴极 2 和一条状阳极 3 构成的电池部件，条状阴极 2 和条状阳极 3 通过隔膜 4 紧紧地绕制，而且整个电池部件容纳在电池壳 5 中。

阴极 2 是通过把含有阴极活性物质和粘结剂的阴极化合物试剂涂覆到集流体上并干燥所使用的阴极化合物试剂制成的。金属薄片比如铝薄片用做集流体。

作为阴极活性物质，金属氧化物，金属硫化物或特定高聚物的使用取决于目标电池的种类。

例如，在利用锂溶解和沉积的锂电池的情况下，使用了不含锂的金属硫化物或金属氧化物如  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 或类似的化合物和高聚合物如聚乙炔, 聚吡咯等。

在掺杂 / 去杂锂离子的锂离子电池情况下，能采用锂复合氧化物，该复合氧化物包括作为主要成分的  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (在分子式中，M 是指过渡金属的一种或多种，x 的不同取决于电池的充电和放电状态，通常在 0.05 或更大和 1.10 或更小之间)。作为组成锂复合氧化物的过渡金属 M, Co, Ni, Mn, 或相似的金属是可取的。象这样的锂复合氧化物，可以用  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  (在分子式中，建立了  $0 < y < 1$  的关系),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMPO}_4$  (在分子式中，M 指的是过渡金属的一种或多种例如 Fe)。

锂复合氧化物能够产生高电压，因此这种化合物可以成为在能量密度方面优秀的阴极活性物质。作为阴极活性物质，各种阴极活性物质可以被同时使用。进一步说，当以上阴极活性物质被用于形成阴极活性物质时，其中可以加入常用的导电剂或粘结剂。

阳极 3 是通过把包含阳极活性物质和粘结剂的一种阳极化合物试剂涂覆到集流体上并干燥阳极化合物试剂制得的。金属薄片比如铜片被用作集流体。

例如，在利用锂溶解和沉积的锂电池情况下，能够掺杂 / 去掺杂锂的锂合金或类似物质用作阳极活性物质。

当采用用锂离子掺杂 / 去掺杂的锂离子电池时，可采用非石墨碳物质或石墨碳物质。尤其是可以使用包括石墨，中间碳微珠 (mesocarbon microbeads)，碳纤维比如中间相碳纤维，高温石墨，焦炭 (沥青炭，针状焦，石油炭)，玻璃碳，有机聚合化合物烧结体 (通过在适合的温度烧结和碳化酚树脂，呋喃树脂或类似的物质所获得得产品) 和活性炭。当用这些材料形成阳极时，可以加入现有的粘合剂。

非水电解质通过非水溶液溶剂中溶解电解质盐来制备。

作为非水溶剂的主要溶剂，可以采用各种各样的非水溶剂，这些是到目前为止已经被用于非水电解质溶液的溶剂。它们包括，例如碳酸亚丙酯，碳酸亚乙酯，碳酸二甲酯，碳酸二乙酯，碳酸甲乙酯，碳酸二丙酯，碳酸甲丙酯，碳酸乙丙酯，碳酸二丁酯，碳酸甲丁酯，碳酸丁乙酯，碳酸丁丙酯，通过用卤素原子取代这些碳酸酯中的氢原子得到的溶剂， $\gamma$ -丁内酯，二甲氧基乙烷，四氢呋喃，2-甲基

四氢呋喃, 1, 3-二氧戊环, 4-甲基-1, 3-二氧戊环, 二乙醚, 环丁砜, 甲基环丁砜, 甲基丁酸环丁砜, 乙腈, 丙腈, 丙酸甲酯, 或类似的物质。这些非水性溶剂可以单独使用或将各种溶剂混合在一起使用获得的混合物。

作为电解质盐, 希望采用  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,

5  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  或相似的物质当中至少一种化合物。

以上所描述的阴极 2 可以通过隔膜 4 与阳极 3 紧密接触, 而且成螺旋形地缠绕多次形成电池部分。

将绝缘板 6 插入到提供有镍镀层的铁电池壳的底部, 进一步说, 电池元件被放置在里面。

10 在阳极 3 上为了收集电流, 如镍制成的阳极引线 7 的一端被压到阳极 3 上, 另外一端被焊接到电池壳 5 上。因此, 电池壳 5 导电性地与阳极 3 连接, 并作为非水电解质电池 1 的外部阳极端子。

此外, 在阴极 2 上为了收集电流, 例如由铝制的阴极引线 8 的一端连接到到阴极 2 上, 另一端通过电流切断薄板 9 与电池盖 10 导电性连接。此电流切断薄板 9 是根据电池内部的压力来切断电流。因此, 电池盖 10 同阴极 2 导电性连接并作为非水电解质电池 1 的外部阴极端子。

接下来, 非水电解液注入到电池壳 5 中。非水电解质是通过如前所描述的将电解质盐溶解到非水溶剂中制备的。

最后, 电池壳 5 通过涂覆有沥青的绝缘密封垫圈 11 来捻边, 将电池盖 10 同电池壳 5 固定起来, 这样就完全制成了圆柱形非水电解质电池 1。

在该实施例, 虽然非水电解质电池 1 被装配成圆柱形, 但是可以理解在这里电池的构造并没有特别限制, 可以采用任意的形状比如方形、硬币形、钮扣型、或相似形状, 并且可以采用任意尺寸。

进一步说, 在上述描述中, 虽然以采用液体型非水电解质的电池为例, 但应当理解例如当采用凝胶电解质、固体电解质或类似物作为非水电解质时, 可以实现采用叠层薄膜作为外壳材料而不用电池壳的薄型电池。

凝胶型电解质或固体电解质主要由电解质盐、用于溶解电解质盐的非水溶剂和用于保持非水溶剂的高聚合物基质构成。

在此情况下, 作为非水溶剂或电解质盐, 可以采用与液体型电解质相似的非水溶剂或电解质盐。

作为高聚合物基质，可以是例如聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚甲基丙烯腈或类似物。依据使用状态（凝胶状态、固体状态等），从它们中选择适当材料并采用。

图 4 和 5 显示了具有薄型构造的非水电解质电池 20 的结构例。非水电解质  
5 电池 20 包括具有阴极活性材料层的阴极 21、具有阳极活性材料层的阳极 22、隔膜 23。将阴极 21 和阳极 22 中的一个通过隔膜 23 叠放在另一个之上以形成电池元件 24。电池元件 24 密封在外壳薄覆盖层 25 中。

阴极 21 的集流体连接到阴极引线 26，阳极 22 的集流体连接到阳极引线 27。由于在阴极引线 26、阳极引线 27 和外部壳体薄覆盖层 25 之间的密封部分中提  
10 供了树脂薄覆盖层 28，因此确保了绝缘安全性，并且将其一个末端拉到外部。

进一步说，阴极 21 和阳极 22 的活性物质层分别地用凝胶电解质层注入并固化，并且阴极 21 通过隔膜 23 叠放在阳极 22 上以使凝胶电解质层彼此相对。

因此，隔膜 23 也部分地用凝胶电解质或其中溶解有含在凝胶电解质中的电解质盐的非水溶剂浸入。

## 15 例子

现在，应用本发明的例子将在具体试验结果的基础上详细描述。

### 用于制造电池的方法

#### 电池 1

现在，将描述用于制造各电池的方法。

20 首先，制造阴极和阳极。阴极以下述方式形成。

为了制造阴极，将 92wt% 的钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ )，3wt% 的粉末化聚偏氟乙烯和 5wt% 的粉末化石墨分散在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中以制备浆状阴极混合剂。然后，将这种阴极混合剂均一地涂覆到作为阴极集流体的铝箔的两个表面上。阴极混合剂在减压下以 100℃ 烘烤 24 小时以形成阴极活性物质层。然后，将所获得的产品通过辊式压制机适当加压以获得阴极板。将阴极板以 50mm×300mm 的形式裁成  
25 条状并以条状作为阴极。

随后，以下述方式制造阳极。

为了制造阳极，91wt% 的人造石墨和 9wt% 的粉末化聚偏氟乙烯分散在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中以制备浆状阳极混合剂。然后，将这种阳极混合剂均一地  
30 提供到作为阳极集流体的铜箔的两个表面上。将阳极混合剂在减压的条件下以



120°C 烘烤 24 小时以形成阳极活性物质层。然后, 将所获得的产品通过辊式压制机适当加压以形成阳极板。将阳极板以 52mm×320mm 的形式裁成条状并以条状作为阳极。

此后将描述在阴极和阳极中采用其它活性物质的例子。然而, 在其他的例子  
5 中阴极和阳极基本上依据与上述相同的工序制造。

通过裁剪厚度为 50 $\mu$ m 的铜箔或镍箔制造用于阳极的电极接线端, 并且将所获得的阳极接线端焊接到阳极集流体。在阴极侧, 采用铝箔以和阳极同样的方式制造阴极接线端。

作为电解质, LiPF<sub>6</sub> 以 1.0mol/L 的比率溶解在混合溶剂中, 此混合溶剂中  
10 碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸亚乙烯酯 (VC) 以 33: 33: 33: 1 的重量比混合在一起, 采用所获得的电解质溶液。

由此所制造的阴极和阳极通过厚度为 25 $\mu$ m 的多孔聚烯烃隔膜柱状地卷绕, 将圆柱状的产品插入到管状金属外壳中以完成电池。应认识到阴极和阳极可以以平板形状绕制以制造矩形电池, 此矩形电池与柱形电池没有本质区别, 因此可以  
15 达到相同的效果。

#### 电池 2

电池 2 除了电解质溶液的溶剂组成具有 EC: PC: EMC: VC 等于 32: 32: 32: 4 的重量比之外, 均以和电池 1 同样的方式制造。

#### 电池 3

20 电池 3 除了电解质溶液的溶剂组成具有 EC: PC: DEC(碳酸二乙酯): DMC(碳酸二甲酯): VC 等于 24: 24: 24: 24: 1 的重量比之外, 均以和电池 1 同样的方式制造。

#### 电池 4

作为电解质, 聚偏氟乙烯 (PVdF) 基凝胶电解质用于电池 4。

25 聚偏氟乙烯 (PVdF) 凝胶电解质以及电池由下述工序生产。聚偏氟乙烯作为共聚物包括低于 7.7% 的六氟丙烯, 电解质溶液和碳酸二甲酯 (DMC) 作为聚合物的溶剂混合在一起, 搅拌并溶解在电解质溶液中。作为电解质溶液, 采用 LiPF<sub>6</sub>/EC+PC 溶液。调节 EC 和 PC 的混合比率以使 EC 和 PC 以 60: 40 的比率混合并调节 LiPF<sub>6</sub> 以使其相对于溶剂质量以 0.9mol/kg 的比率存在。碳酸亚乙烯酯  
30 相对于电解质溶液的质量以 1wt% 的比率添加到电解质溶液中。



随后，将溶胶态凝胶电解质均一地提供到阴极和阳极的活性材料覆盖层，溶剂挥发以在电极的两侧形成凝胶电解质覆盖层。阴极和阳极以扁平结构绕制以使一个叠放在另一个之上，形成电池元件。绕制后的电池元件在真空下用一般用途的铝叠层覆盖层封装，此铝叠层覆盖层通过将铝箔夹在聚烯烃薄覆盖层之间形成。应当理解的是用来封装电池元件和密封外围部分的方法并不限于上述方法。电池元件可以是平整地缠绕形，曲折的折叠型或层叠型。外部壳体的连接部分可以向任何方向凸出，正如它们原来那样，以合适的角度折叠或折叠回来。对于电极端子，树脂片允许邻接到终端与外壳覆盖层的热密封部分交叉的部分以避免因毛刺造成的短路，并且改善了在端子和叠层覆盖层之间的粘接性。

#### 10 电池 5

凝胶电解质电池除了 VC 相对于电解质溶液以 4% 的比率添加之外，以与电池 4 同样的方式制造。

#### 电池 6

凝胶电解质电池除了在由凝胶电解质组成的电解质溶液中 EC 对 PC 的混合比率等于 40: 60 之外，以与电池 4 同样的方式制造。

#### 电池 7

作为高聚合物，采用聚丙烯腈和聚甲基丙烯腈。具有 200000 分子量的聚丙烯腈、具有 180000 分子量的聚甲基丙烯腈、EC、PC 和  $\text{LiPF}_6$  以 1: 1: 9: 9: 17 的重量比混合在一起，并且以相对于电解质溶液为 2% 的比率的进一步添加 VC，高聚合物在 90°C 下溶解。所获得的溶胶电解质溶液以与电池 4 相同的方式提供到电极，接着，所提供的电解质溶液逐渐冷却成冻胶。然后，阴极和阳极通过由多孔聚乙烯制成的隔板层叠以形成层叠体。进一步，层叠体以与电池 4 相似的扁平形状绕制以获得电池元件。此电池元件以与电池 4 同样的方式用铝叠层覆盖层封装。

#### 25 电池 8

电池除了用石墨做阳极和  $\text{LiNiO}_2$  做阴极之外，以与电池 1 完全相同的方式制造。

#### 电池 9

电池除了用石墨做阳极和  $\text{LiFePO}_4$  做阴极之外，以与电池 1 完全相同的方式制造。

#### 电池 10

电池以与电池 1 完全相同的方式制造，然而，VC 没有添加到电解质溶液中。

#### 电池 11

通过将 EC、PC、DEC、DMC 以 1: 1: 1: 1 的重量比混合获得的溶剂和与电  
5 池 3 相同的方式制备电池，但 VC 没有添加到电解质溶液中。

#### 电池 12

以与电池 4 相同的方式制备凝胶电解质电池，但 VC 没有添加到电解质溶液  
中。

#### 电池 13

10 以与电池 6 相同的方式制备凝胶电解质电池，但 VC 没有添加到电解质溶液  
中。

#### 电池 14

以与电池 7 相同的方式制备凝胶电解质电池，但 VC 没有添加到电解质溶液  
中。

#### 15 电池 15

以与电池 8 相同的方式制备凝胶电解质电池，但 VC 没有添加到电解质溶液  
中。

#### 电池 16

20 以与电池 9 相同的方式制备凝胶电解质电池，但 VC 没有添加到电解质溶液  
中。

在每个电池中阴极活性物质、阳极活性物质、电解质溶液的溶剂组分、碳酸  
亚乙烯酯添加剂的量在表 1 中显示。

表1

	阴极	阳极
1	Co	Gra
2	Co	Gra
3	Co	Gra
4	Co	Gra
5	Co	Gra
6	Co	Gra
7	Co	Gra
8	Ni	Gra
9	FePO <sub>4</sub>	Gra
10	Co	Gra
11	Co	Gra
12	Co	Gra
13	Co	Gra
14	Co	Gra
15	Ni	Gra
16	FePO <sub>4</sub>	Gra

	溶液		VC
1	液体:	EC/PC/EMC = 33:33:33, LiPF <sub>6</sub> 1M	1 %
2	液体:	EC/PC/EMC = 32:32:32, LiPF <sub>6</sub> 1M	4 %
3	液体:	EC/PC/DEC/DMC = 24:24:24:24, LiPF <sub>6</sub> 1M	4 %

5	4	凝胶:	EC/PC = 6/4, LiPF <sub>6</sub> = 0.9 mol/kg	1 %
	5	凝胶:	EC/PC = 6/4, LiPF <sub>6</sub> = 0.9 mol/kg	4 %
	6	凝胶:	EC/PC = 4/6, LiPF <sub>6</sub> = 0.9 mol/kg	1 %
	7	凝胶:	PAN-PMMA	1 %
	8	凝胶:	EC/PC = 6/4, LiPF <sub>6</sub> = 0.9 mol/kg	1 %
10	9	凝胶:	EC/PC = 6/4, LiPF <sub>6</sub> = 0.9 mol/kg	1 %
	10	液体:	EC/PC/EMC = 33:33:33, LiPF <sub>6</sub> 1M	0 %
	11	液体:	EC/PC/DEC/DMC = 24:24:24:24, LiPF <sub>6</sub> 1M	0 %
	12	凝胶:	EC/PC = 6/4, LiPF <sub>6</sub> = 0.9 mol/kg	0 %
	13	凝胶:	EC/PC = 4/6, LiPF <sub>6</sub> = 0.9 mol/kg	0 %
15	14	凝胶:	PAN-PMMA	0 %
	15	凝胶:	EC/PC = 6/4, LiPF <sub>6</sub> = 0.9 mol/kg	0 %
	16	凝胶:	EC/PC = 6/4, LiPF <sub>6</sub> = 0.9 mol/kg	0 %

### 充电方法

充电操作基本上由包括两阶段恒流和恒压充电的方法执行。第一阶段是为了在阳极上还原 VC 以形成稳定覆盖层的充电操作。充电操作基于时间进行。当利用短时间完成充电操作时，充电操作主要对应于恒流充电。

第二充电步骤用于完全地给电池充电。那时，恒压值达到 4.25V。当电流值降低到 1%C 时或当所规定的时间过去，就认为完成了充电操作。在此条件下，抑制电流以充分完成 5 小时至 9 小时的充电操作。

在第一和第二充电阶段之间提供间歇步骤。

在此关系中，1C 表示当电池的额定容量完全放电一小时的电流值。在此条件下，电池的额定容量在 100mA 度量的基础上是 500mAh，1C 等于 500mA，0.5C 等于 250mA，0.2C 等于 100mA，4%C 等于 0.04C 即 20mA，1%C 等于 5mA。

参考以下所示的表 2，充电方法 20 和 21 没有包括第一充电阶段，但仅包括第二充电阶段，换句话说，这些方法表示仅由一个阶段构成的充电方法。

进一步说，将具有与充电方法 1 相同充电操作的充电方法当作第 23 个方法，

上述充电方法 1 在 2%C 的恒流和恒压充电之后用去 6 小时, 0.5V 首先进行 5 分钟。

各充电方法如表 2 所示。

表2

充电方法编号	第一恒流和恒压充电		
	恒流值	恒压值	完成时间
Unit	%C	V	h
1		2.4	2
2	4	2.5	2
3	4	2.6	2
4	4	2.9	2
5	4	3.0	2
6	4	3.1	2
7	4	3.2	2
8	4	3.3	2
9	4	3.5	2
10	4	3.7	2
11	4	3.8	2
12	4	3.9	2
13	4	2.7	1
14	4	3.2	1
15	2	3.2	6
16	8	3.2	1
17	4	3.2	2
18	4	3.2	2
19			
20			
21			
22	4	3.2	2

充电方法编号	第二恒流和恒压充电			
	恒流值	恒压值	完成时间	完成电流
单位	%C	V	h	%C
1	50	4.25	12	1
2	50	4.25	12	1
3	50	4.25	12	1
4	50	4.25	12	1
5	50	4.25	12	1
6	50	4.25	12	1
7	50	4.25	12	1
8	50	4.25	12	1
9	50	4.25	12	1
10	50	4.25	12	1
11	50	4.25	12	1
12	50	4.25	12	1
13	50	4.25	12	1
14	50	4.25	12	1
15	50	4.25	12	1
16	50	4.25	12	1
17	20	4.25	12	1
18	100	4.25	12	1
19	5	4.25	30	1
20	20	4.25	14	1
21	100	4.25	14	1
22	50	4.25	12	1

在表 1 中所示各电池依据表 2 中所示的充电方法充电，评价电池特性，如以下所述进行评价。

#### 容量评价

在完成充电操作之后，在 1 小时的间歇后 100mA 下进行恒流放电到 3V 以测量放电容量。最初充电和放电效率（=最初放电容量/最初充电容量）和损失（=充电容量-放电容量）由上述放电容量计算。充电容量是包括两阶段充电过程之和。

由于每一个电池基本上具有相同的阴极容量，其充电容量大体上是 600mAh。在电池包括少量易于分解的溶剂（例如 PC）并且充放电效率高的情况下，具有 90%或更高充放电效率和 540mAh 或更大最初放电容量的电池认为是好的产品。在凝胶电解质电池包括大量易于分解的 PC 的情况下，具有 85%或更高充放电效率和 510mAh 或更大最初放电容量的电池认为是好的产品。

#### 循环特性

执行 4.2V 和 500mA（1C）恒流和恒压充电以及用 3V 切断的 500mA 恒流放电以测量对于每一个循环的放电容量的改变。在以下的表中，检测在第 300 次循环后的容量保持率，具有 80%或更高容量保持率的电池判定为好产品。

在此关系中，容量保持率等于在第 300 次循环的放电容量/在第 5 次循环的放电容量。

在第 300 次循环后 80%的容量保持率是在可移动电子设备的标准中通常所需的最小值。

#### 阳极电位的测量

锂金属嵌入到电池中作为参比电极，在第一充电阶段中恒压充电结束时测量阳极的电位以辨别阳极的电位是否调节到所希望的电位。

由上述测量所获得的结果在表 3 至 10 中显示。



表 3

充电方法编号	电池 1		
	充电容量	放电容量	最初效率
单位	mAh	mAh	%
1	595	497	83.5
2	598	489	81.8
3	602	493	81.9
4	599	489	81.6
5	602	513	85.2
6	601	568	94.5
7	600	571	95.2
8	597	563	94.3
9	594	561	94.4
10	603	569	94.4
11	593	538	90.7
12	605	532	87.9
13	604	499	82.6
14	599	571	95.3
15	595	567	95.3
16	600	565	94.2
17	597	566	94.8
18	603	568	94.2
19	602	577	95.8
20	600	537	89.5

21	591	478	80.9
22	597	563	94.3

充电方法编号	电池 2		
	充电容量	放电容量	最初效率
单位	mAh	mAh	%
1	596	502	84.2
2	600	494	82.3
3	599	501	83.6
4	601	505	84.0
5	603	555	92.0
6	599	573	95.7
7	597	577	96.6
8	598	575	96.2
9	596	567	95.1
10	600	568	94.7
11	595	548	92.1
12	603	539	89.4
13	601	501	83.4
14	601	574	95.5
15	599	570	95.2
16	598	569	95.2
17	601	575	95.7

18	601	568	94.5
19	600	580	96.7
20	597	545	91.3
21	593	483	81.5
22	596	563	94.5

充电方法 编号	电池 3		
	充电容量	放电容量	最初效率
单位	mAh	mAh	%
1	597	501	83.9
2	599	499	83.3
3	603	505	83.7
4	598	512	85.6
5	602	533	88.5
6	600	577	96.2
7	598	578	96.7
8	601	578	96.2
9	594	569	95.8
10	598	570	95.3
11	599	551	92.0
12	602	543	90.2
13	599	504	84.1
14	603	581	96.4

15	597	571	95.6
16	596	572	96.0
17	604	577	95.5
18	603	571	94.7
19	602	577	95.8
20	598	549	91.8
21	591	500	84.6
22	597	572	95.8

充电方法 编号	电池 4		
	充电容量	放电容量	最初效率
单位	mAh	mAh	%
1	591	442	74.8
2	596	451	75.7
3	597	449	75.2
4	603	453	75.1
5	600	477	79.5
6	597	524	87.8
7	600	550	91.7
8	601	541	90.0
9	599	536	89.5
10	607	541	89.1
11	602	510	84.7

12	607	513	84.5
13	608	499	82.1
14	604	530	87.7
15	608	559	91.9
16	610	525	86.1
17	604	549	90.9
18	607	542	89.3
19	611	555	90.8
20	603	501	83.1
21	599	466	77.8
22	604	541	89.6

[表 4]

充电方法 编号	电池 5		
	充电容量	放电容量	最初效率
单位	mAh	mAh	%
1	597	461	77.2
2	602	458	76.1
3	602	455	75.6
4	605	471	77.9
5	602	493	81.9
6	601	545	90.7
7	598	553	92.5

8	606	551	90.9
9	607	549	90.4
10	605	541	89.4
11	605	511	84.5
12	610	514	84.3
13	609	507	83.3
14	600	538	89.7
15	611	564	92.3
16	604	531	87.9
17	606	557	91.9
18	599	549	91.7
19	612	565	92.3
20	605	500	82.6
21	595	465	78.2
22	600	543	90.5

充电方法 编号	电池 6		
	充电容量	放电容量	最初效率
单位	mAh	mAh	%
1	600	422	70.3
2	599	443	74.0
3	601	435	72.4
4	599	461	77.0

5	605	470	77.7
6	602	520	86.4
7	598	538	90.0
8	597	534	89.4
9	604	542	89.7
10	610	537	88.0
11	606	511	84.3
12	601	500	83.2
13	610	485	79.5
14	602	522	86.7
15	599	549	91.7
16	605	519	85.8
17	607	541	89.1
18	611	531	86.9
19	610	542	88.9
20	606	487	80.4
21	602	455	75.6
22	597	529	88.6

充电方法 编号	电池 7		
	充电容量	放电容量	最初效率
单位	mAh	mAh	%
1	594	430	72.4

2	600	450	75.0
3	597	452	75.7
4	602	460	76.4
5	598	470	78.6
6	601	530	88.2
7	597	539	90.3
8	596	535	89.8
9	602	539	89.5
10	601	531	88.4
11	603	511	84.7
12	604	504	83.4
13	610	488	80.0
14	601	524	87.2
15	602	561	93.2
16	605	529	87.4
17	598	546	91.3
18	602	538	89.4
19	614	549	89.4
20	607	496	81.7
21	602	458	76.1
22	601	537	89.4



充电方法 编号	电池 8		
	充电容量	放电容量	最初效率
单位	mAh	mAh	%
1	596	432	72.5
2	599	451	75.3
3	601	485	80.7
4	598	533	89.1
5	603	541	89.7
6	604	553	91.6
7	603	555	92.0
8	602	544	90.4
9	598	524	87.6
10	605	511	84.5
11	600	502	83.7
12	605	499	82.5
13	608	475	78.1
14	606	520	85.8
15	607	557	91.8
16	603	533	88.4
17	602	549	91.2
18	597	542	90.8
19	611	544	89.0
20	605	488	80.7

21	607	439	72.3
22	602	539	89.5

[表 5]

充电方法 编号	电池 9		
	充电容量	放电容量	最初效率
单位	mAh	mAh	%
1	600	501	83.5
2	602	527	87.5
3	597	539	90.3
4	595	527	88.6
5	609	511	83.9
6	602	501	83.2
7	600	510	85.0
8	598	507	84.8
9	601	506	84.2
10	605	499	82.5
11	602	487	80.9
12	604	482	79.8
13	604	542	89.7
14	607	507	83.5
15	604	511	84.6
16	601	499	83.0

17	602	497	82.6
18	596	505	84.7
19	604	544	90.1
20	609	477	78.3
21	600	442	73.7
22	595	500	84.0

充电方法 编号	电池 10		
	充电容量	放电容量	最初效率
单位	mAh	mAh	%
1	597	498	83.4
2	600	487	81.2
3	605	502	83.0
4	597	507	84.9
5	599	508	84.8
6	603	515	85.4
7	599	520	86.8
8	603	520	86.2
9	597	518	86.8
10	601	517	86.0
11	597	516	86.4
12	602	510	84.7
13	597	494	82.7

14	602	512	85.0
15	598	531	88.8
16	602	504	83.7
17	603	524	86.9
18	605	485	80.2
19	601	528	87.9
20	597	490	82.1
21	593	466	78.6
22	602	513	85.2

充电方法 编号	电池 11		
	充电容量	放电容量	最初效率
单位	mAh	mAh	%
1	598	499	83.4
2	601	502	83.5
3	599	507	84.6
4	602	515	85.5
5	600	520	86.7
6	597	534	89.4
7	599	538	89.8
8	598	531	88.8
9	594	522	87.9
10	603	519	86.1

11	602	517	85.9
12	594	515	86.7
13	603	509	84.4
14	598	527	88.1
15	601	540	89.9
16	603	519	86.1
17	598	533	89.1
18	599	510	85.1
19	601	535	89.0
20	598	500	83.6
21	593	485	81.8
22	599	530	88.5

充电方法 编号	电池 12		
	充电容量	放电容量	最初效率
单位	mAh	mAh	%
1	593	444	74.9
2	594	453	76.3
3	598	455	76.1
4	601	460	76.5
5	599	458	76.5
6	601	469	78.0
7	600	481	80.2

8	597	478	80.1
9	602	480	79.7
10	604	472	78.1
11	600	466	77.7
12	605	465	76.9
13	606	458	75.6
14	603	455	75.5
15	610	481	78.9
16	605	443	73.2
17	602	480	79.7
18	601	462	76.9
19	611	483	79.1
20	605	471	77.9
21	602	462	76.7
22	599	470	78.5

[表 6]

充电方法 编号	电池 13		
	充电容量	放电容量	最初效率
单位	mAh	mAh	%
1	597	425	71.2
2	600	440	73.3
3	602	433	71.9

4	597	459	76.9
5	595	472	79.3
6	605	475	78.5
7	604	485	80.3
8	607	482	79.4
9	598	485	81.1
10	601	479	79.7
11	599	477	79.6
12	605	465	76.9
13	602	460	76.4
14	604	471	78.0
15	603	490	81.3
16	596	471	79.0
17	595	473	79.5
18	602	469	77.9
19	612	485	79.2
20	605	473	78.2
21	598	451	75.4
22	602	473	78.6

充电方法 编号	电池 14		
	充电容量	放电容量	最初效率
单位	mAh	mAh	%

1	596	435	73.0
2	599	445	74.3
3	601	453	75.4
4	597	461	77.2
5	565	472	83.5
6	594	480	80.8
7	602	484	80.4
8	608	481	79.1
9	610	469	76.9
10	603	465	77.1
11	608	464	76.3
12	610	453	74.3
13	599	449	75.0
14	608	458	75.3
15	602	470	78.1
16	603	462	76.6
17	601	483	80.4
18	598	477	79.8
19	608	491	80.8
20	614	484	78.8
21	605	459	75.9
22	589	479	81.3



01.05.18

充电方法 编号	电池 15		
	充电容量	放电容量	最初效率
单位	mAh	mAh	%
1	600	434	72.3
2	602	453	75.2
3	597	483	80.9
4	595	489	82.2
5	610	482	79.0
6	605	490	81.0
7	609	492	80.8
8	610	485	79.5
9	611	480	78.6
10	608	477	78.5
11	615	478	77.7
12	604	471	78.0
13	612	453	74.0
14	616	480	77.9
15	610	489	80.2
16	599	472	78.8
17	602	477	79.2
18	597	462	77.4
19	608	491	80.8
20	595	482	71.0

21	605	469	77.5
22	595	473	79.5

充电方法 编号	电池 16		
	充电容量	放电容量	最初效率
单位	mAh	mAh	%
1	601	487	81.0
2	603	490	81.3
3	599	493	82.3
4	600	477	79.5
5	610	476	78.0
6	599	466	77.8
7	600	474	79.0
8	603	470	77.9
9	604	471	78.0
10	608	453	74.5
11	603	466	77.3
12	597	463	77.6
13	602	448	74.4
14	610	461	75.6
15	612	488	79.7
16	603	472	78.3
17	605	479	79.2

18	602	463	76.9
19	597	484	81.1
20	599	465	77.6
21	598	439	73.4
22	602	475	78.9

[表 7]

电池	1	2	3
充电方法编号	循环特性 %	循环特性 %	循环特性 %
1	82	85	86
2	83	86	87
3	81	85	88
4	85	82	85
5	83	84	87
6	86	87	90
7	89	90	90
8	88	89	89
9	87	88	91
10	85	88	87
11	83	87	85
12	84	86	87
13	84	87	85

14	83	85	83
15	86	84	91
16	85	86	88
17	84	82	84
18	81	84	82
19	87	88	87
20	84	84	83
21	82	83	82
22	85	89	90

电池	4	5	6
充电方法编号	循环特性 %	循环特性 %	循环特性 %
1	87	88	85
2	89	91	87
3	85	92	83
4	86	90	86
5	88	92	87
6	90	94	88
7	92	96	90
8	93	95	90
9	92	95	91
10	88	94	95

11	85	93	86
12	89	92	87
13	84	86	82
14	86	85	84
15	91	93	88
16	87	90	84
17	88	89	87
18	84	86	84
19	86	90	85
20	84	85	82
21	85	86	83
22	90	90	88

电池	7	8	9
充电方法编号	循环特性 %	循环特性 %	循环特性 %
1	86	83	87
2	88	85	90
3	85	90	92
4	87	88	91
5	88	84	86
6	89	83	86
7	92	91	88

8	92	90	88
9	91	91	85
10	90	87	87
11	86	89	88
12	87	84	91
13	83	85	91
14	87	83	83
15	88	91	88
16	85	86	84
17	86	88	86
18	85	84	82
19	87	84	91
20	85	83	85
21	83	81	82
22	88	85	84

[表 8]

电池	10	11	12
充电方法编号	循环特性 %	循环特性 %	循环特性 %
1	81	84	86
2	81	85	88
3	83	86	84

01.05.18

4	84	84	86
5	82	85	87
6	84	88	88
7	85	89	92
8	86	87	91
9	88	89	90
10	84	85	86
11	82	85	85
12	84	86	87
13	82	85	84
14	81	81	84
15	84	88	89
16	83	84	87
17	82	83	85
18	81	81	82
19	86	85	86
20	83	82	82
21	81	82	80
22	82	87	85

电池	13	14	15	16
充电方法 编号	循环特性 %	循环特性 %	循环特性 %	循环特性 %

01.05.18

1	84	86	84	84
2	86	87	84	88
3	81	84	88	90
4	85	85	86	88
5	87	86	82	84
6	87	88	84	83
7	89	91	87	84
8	88	90	88	83
9	88	89	89	82
10	89	88	86	84
11	84	84	88	84
12	85	85	85	82
13	81	81	83	89
14	82	85	81	84
15	85	86	88	85
16	84	83	87	82
17	86	86	84	84
18	83	84	82	80
19	83	87	84	87
20	81	84	82	84
21	80	81	80	83
22	86	86	86	82

[表 9]



电池 充电方 法编号	阳极电位 E/V 对于 Li/Li <sup>+</sup>				
	1	2	3	4	5
1	1.63	1.62	1.63	1.62	1.63
2	1.50	1.49	1.52	1.51	1.49
3	1.39	1.39	1.39	1.40	1.39
4	1.05	1.05	1.06	1.05	1.05
5	0.96	0.96	0.95	0.96	0.96
6	0.85	0.85	0.86	0.85	0.86
7	0.76	0.75	0.76	0.75	0.76
8	0.66	0.65	0.66	0.65	0.65
9	0.47	0.48	0.48	0.48	0.47
10	0.29	0.29	0.30	0.29	0.29
11	0.20	0.20	0.21	0.21	0.21
12	0.11	0.11	0.10	0.10	0.11
13	1.31	1.30	1.32	1.31	1.31
14	0.76	0.75	0.76	0.75	0.75
15	0.75	0.75	0.75	0.76	0.76
16	0.76	0.75	0.76	0.75	0.75
17	0.76	0.75	0.76	0.75	0.76
18	0.75	0.75	0.76	0.76	0.75
19	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—

01.05.18

21	—	—	—	—	—
22	0.76	0.75	0.76	0.75	0.76

电池 充电方 法编号	阳极电位 E/V 对于 Li/Li <sup>+</sup>			
	6	7	8	9
1	1.63	1.62	1.38	1.00
2	1.50	1.50	1.29	0.89
3	1.40	1.40	1.17	0.80
4	1.06	1.06	0.85	0.51
5	0.96	0.95	0.73	0.41
6	0.86	0.85	0.64	0.30
7	0.76	0.76	0.53	0.21
8	0.66	0.66	0.42	0.11
9	0.48	0.48	0.22	-0.09
10	0.29	0.29	0.14	-0.30
11	0.20	0.20	0.09	0.68
12	0.11	0.10	-0.03	0.18
13	1.30	1.31	1.08	0.67
14	0.75	0.75	0.51	0.18
15	0.76	0.76	0.48	0.17
16	0.75	0.75	0.49	0.18
17	0.75	0.76	0.50	0.18

18	0.76	0.76	0.49	0.17
19	—	—	—	—
20	—	—	—	—
21	—	—	—	—
22	0.75	0.75	0.50	0.29

[表 10]

电池 充电方 法编号	阳极电位 E/V 对于 Li/Li <sup>+</sup>			
	10	11	12	13
1	1.63	1.63	1.62	1.63
2	1.50	1.52	1.51	1.50
3	1.39	1.39	1.40	1.40
4	1.05	1.06	1.05	1.06
5	0.96	0.95	0.96	0.96
6	0.85	0.86	0.85	0.86
7	0.76	0.76	0.75	0.76
8	0.66	0.66	0.65	0.66
9	0.47	0.48	0.48	0.48
10	0.29	0.30	0.29	0.29
11	0.20	0.21	0.21	0.20
12	0.11	0.10	0.10	0.11
13	1.31	1.32	1.31	1.30

01.05.18

14	0.76	0.76	0.75	0.75
15	0.75	0.75	0.76	0.76
16	0.76	0.76	0.75	0.75
17	0.76	0.76	0.75	0.75
18	0.75	0.76	0.76	0.76
19	—	—	—	—
20	—	—	—	—
21	—	—	—	—
22	0.76	0.76	0.75	0.75

电池 充电方 法编号	阴极电位 E/V 对于 Li/Li <sup>+</sup>		
	14	15	16
1	1.62	1.38	1.00
2	1.50	1.29	0.89
3	1.40	1.17	0.80
4	1.06	0.85	0.51
5	0.95	0.73	0.41
6	0.85	0.64	0.30
7	0.76	0.53	0.21
8	0.66	0.42	0.11
9	0.48	0.22	-0.09
10	0.29	0.14	-0.30

01.05.18

11	0.20	0.09	0.68
12	0.10	-0.03	0.18
13	1.31	1.08	0.67
14	0.75	0.51	0.18
15	0.76	0.48	0.17
16	0.75	0.49	0.18
17	0.76	0.50	0.18
18	0.76	0.49	0.17
19	—	—	—
20	—	—	—
21	—	—	—
22	0.75	0.50	0.29

从这些图表中很明显，包括 VC 的每个电池具有高的最初充放电效率、高容量和很少的无用反应。结果，包括 VC 的电池有效地具有大放电容量和高能量密度。然而，为了充分地达到 VC 的添加效果，必须进行充电操作，在此操作中，在阳极的电位保持在将 VC 还原而溶剂不分解的电位之下，锂嵌入到电池中。

5 此第一充电步骤根据阴极改变。当阴极由  $\text{LiCoO}_2$  构成，电池电压需要设定到约 3.1V 至 3.7V，特别的是约 3.2V，阳极的电位需要设定到约 0.85V。当电池电压设定到比此范围低的电压一侧，例如 2.9V，容量明显降低。相反，当电池电压设定到比此范围高的电压一边如 3.8V，容量虽然不明显但有轻微降低。

对于电流值，约 4%C 是合适的。当电流值太大，进行具有两阶段的充电操作  
10 就不重要了并且容量将会降低。小电流值对于容量没有任何影响，然而，长时间也会破坏导电性。

在第二充电步骤中，电流值可以增加到 1C 大的值。当电流值降低，容量将会降低。然而，所需时间将会增加并且破坏导电性。这可以适于第一充电步骤。包括两阶段的最初充电方法可以确保在短时间内的容量。

15 不包括 VC 的溶液可以起到两阶段最初充电操作的效果，这是因为形成了由例如 EC、PC 等溶剂构成的薄覆盖层降低了容量损失。然而，在不包括 VC 的溶液中高容量的效果低。

在电池包括大量 PC 的情况下，在进行具有两阶段的最初充电操作的情况和不执行具有两阶段的最初充电操作的情况之间存在明显区别。特别是，在具有两  
20 阶段的最初充电操作中，改善了高容量的效果。在用两阶段的最初充电操作之前，为了防止铜的洗脱，可以进行在 0.5V 以下的充电操作。

进一步说，在电池受到两阶段的最初充电操作，可以轻微改善循环特性。即使当不执行两阶段的最初充电操作，电池的循环特性也不坏，进一步说，通过进行由两阶段构成的最初充电操作可以进一步改善。

25 从上面的描述可以理解，根据本发明，可以改善最初充电和放电效率，可以减少无用材料的制备，可以改善高容量和循环特性，没有电池不同性能的破坏。

因此，本发明可以特别地贡献于电池性能的改善，并进一步贡献于与可移动电子设备相关的工业的发展。

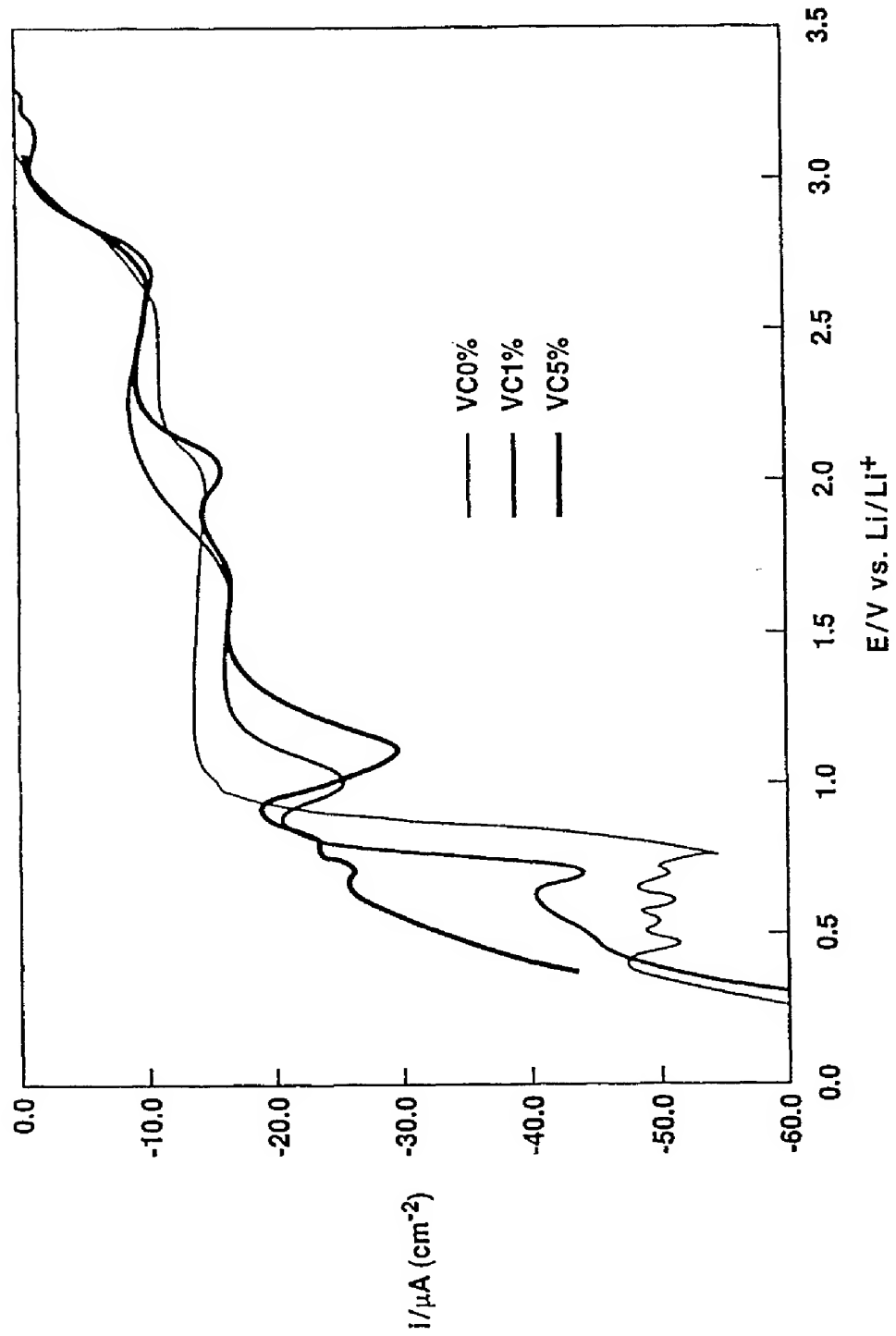


图1

01.05.18

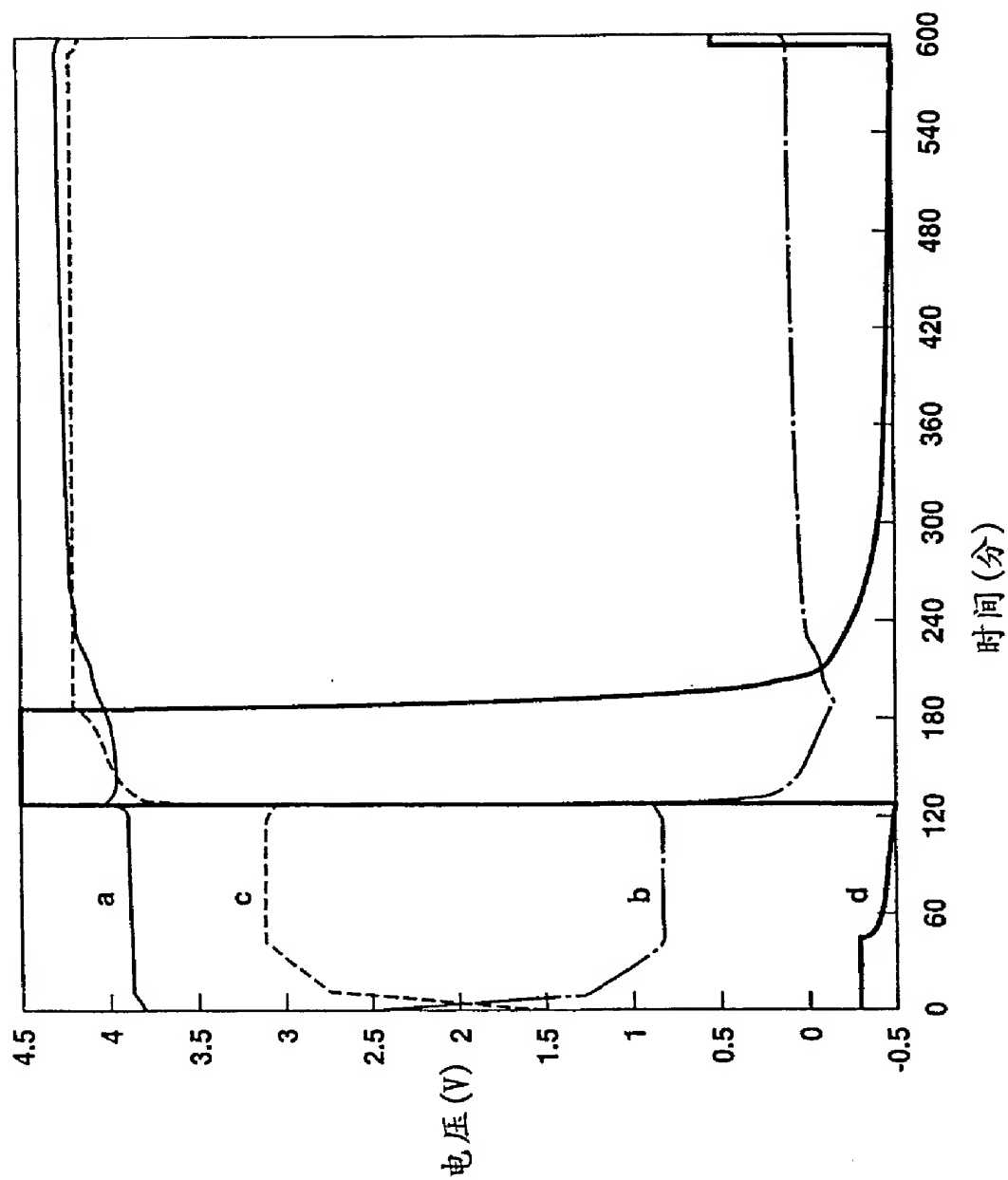


图2



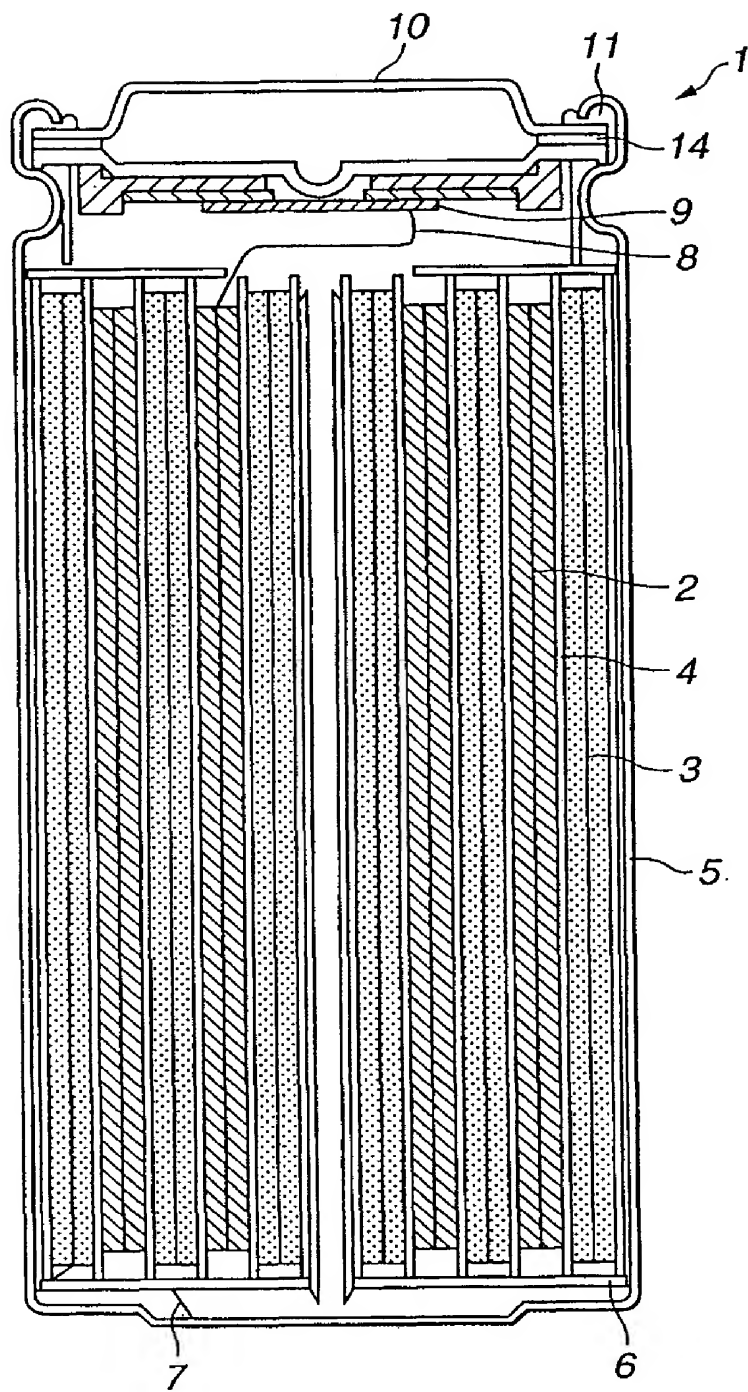


图3

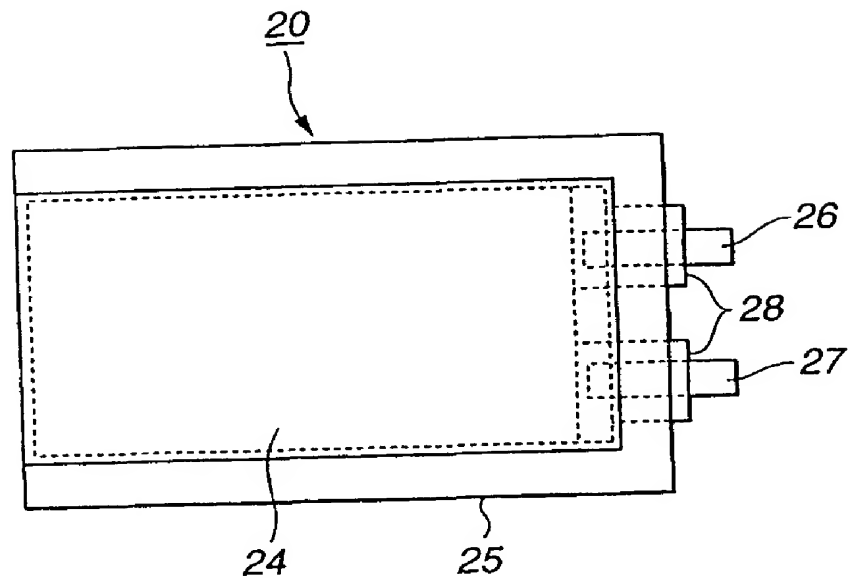


图4

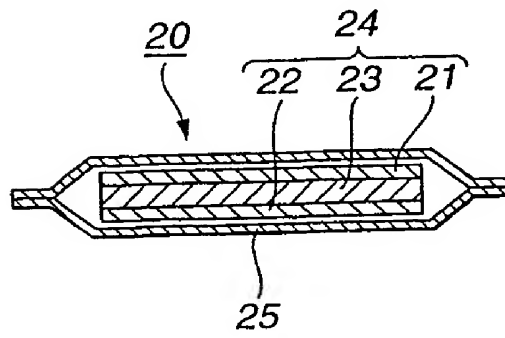


图5